

УДК 541.124+145.15

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА (II) С ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОФОСФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ЛИТИЕВЫМИ ПРОТИВОКАТИОНАМИ, В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

© 2025 г. З. М. Джабиева¹, *, В. Ю. Ильященко¹, Т. А. Савиных¹,
А. И. Дмитриев¹, М. В. Жидков¹, Ю. М. Баскакова¹, Т. С. Джабиев¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 07.09.2024 г.

Синтезирована и охарактеризована физико-химическими методами литиевая соль четырехъядерного комплекса кобальта $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) — активного гомогенного катализатора реакции окисления воды с образованием O_2 . ESI — масс-спектрометрическим методом показано присутствие в масс-спектре максимального пика с $m/z = 1182.611$, соответствующего иону $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4+}$, образующего структуру сэндвич-типа. Измерения температурно-зависимой магнитной восприимчивости показали преобладание антиферромагнитного взаимодействия в комплексе **1**. Изучена реакция фотохимического окисления воды при облучении видимым светом в присутствии акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, фотосенсибилизатора Br_3RuCl_2 и катализатора. Эффективность каталитической системы в оптимальных условиях реакции (pH 8, $[\text{1}] = 5 \text{ мкМ}$), число оборотов катализатора TON = 330, квантовый выход фотогенерированного кислорода ($\Phi = 0.46$) выше, чем у натриевой соли аналогичного катализатора (TON = 220, $\Phi = 0.27$).

Ключевые слова: искусственный фотосинтез, четырехъядерный комплекс кобальта, фотокатализ, окисление воды, квантовый выход

DOI: 10.31857/S0023119325010064 EDN: SPGMFR

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее актуальной задачей XXI в. является поиск путей утилизации солнечной энергии (СЭ). Большая часть современных источников энергии в мире образовалась из солнечного света, преобразованного фотосинтезирующими организмами в химическую энергию. Поэтому многие современные исследования сосредоточены на так называемом искусственном фотосинтезе — фотоиндуцированном разложении воды на кислород и водород, который является наиболее перспективным энергоносителем в будущем [1, 2]. Для создания эффективных фотокаталитических преобразователей СЭ в химическую энергию необходимо иметь, помимо стабильных сенсибилизаторов, поглощающих свет и превращающих энергию фотонов в электрохимическую энергию разделенных зарядов, также стабильные высокоэффективные катализаторы, которые способны быстро окислить воду при потенциалах, немного превышающих стандартные термодинамические потенциалы реакции. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; $E_0 = 1.229 - 0.059 \cdot \text{pH}$ при 298 К. Более ранние исследо-

вания реакции окисления воды в координационных сферах кластеров переходных металлов показали, что стабильность их работы резко снижается из-за присутствия органических лигандов в катализаторах, а также лабильности связи $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ в них [3–7].

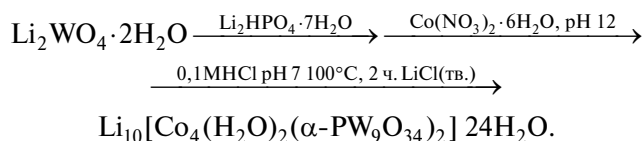
Полиядерные неорганические комплексы рутения и кобальта представляют интерес как перспективные высоко эффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе для создания в будущем фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химических связей [8–20]. К настоящему времени разработаны подходы для получения активных катализаторов на основе рутения, которые содержат адамантано-подобное ядро Ru_4O_6 , стабилизированное двумя полиоксвольфраматными анионами, которые защищают лабильную связь $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$, не давая комплексу разрушаться в жестких условиях реакции фотохимического окисления воды. Помимо ПОМ-лигандов, существенную роль в активности и стабильности рутениевых катализаторов играют Li^+ противокатионы [9, 21–23]. Эти катализаторы имеют один

недостаток — они содержат редкий, дорогостоящий благородный металл — рутений, поэтому они не могут широкомасштабно использоваться в искусственном фотосинтезе.

В данной работе приведен синтез аналогичного тетраядерного комплекса, в котором использован более доступный и недорогой переходный металл Co, в качестве противокатиона был выбран Li^+ , а в ПОМ вместо гетероатома Si использовали P. Такие подходы позволили получить новый тетраядерный кластер кобальта(II) $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**), который оказался активным и более доступным, чем рутениевый аналог, изучено его строение и фотохимическое окисление воды в его присутствии при облучении видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению комплекса $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) проводили на воздухе. Реагенты, используемые в работе, коммерческие (ACROS). Комплекс **1** получен по модифицированной методике, описанной в работе [24]. Ниже приведена схема реакции:



Выход: 63%, найдено для **1** (%) Co 4,75, P 1,13, W 62,14, Li 1,37; рассчитано (%): Co 4,59, P 1,20, W 63,41, Li 1,33. ИК (ν_{ac} , см^{-1}): P—O 1027,994 (плечо); (W—O) 935,910 (плечо); (W—O—W) $_{\text{угл}}$ 865,783 (плечо); (W—O—W) $_{\text{конц}}$ 689; (Co—O) 556; (Co—O—Co) 476; $\nu_{\text{ac}}(\text{OH})$ 3000–3600; $\delta(\text{OH})$ 1600–1650. ЭСП (pH 8): $\lambda = 580$ нм, ($\epsilon_{580} = 330 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). ТГА — потеря массы при нагревании до 500°C 9,053%, что соответствует испарению 24 молекул воды.

Элементный анализ выполнен в Аналитическом центре ФИЦ ПХФ и МХ РАН на CHNOS-анализаторе Vario El (Германия). Co, W, P, Li — на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 VEB Feinmesszeug-fabrik (Германия). ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer SpectrumTwo (США 2020 г.), оснащенный приставкой НПВО, в диапазоне $350\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$. Отнесение полос выполнено на основании данных [25]. Электронные спектры поглощения комплекса снимали на приборе SPECORD M-40 (Carl Zeis, Германия) в диапазоне длин волн $400\text{--}800$ нм в $0,1 \text{ M}$ NaP буферном растворе при разных pH в кварцевой кювете ($l = 1$ см). ТГА проводили на синхротронном аналитическом

анализаторе NETZSCH STA 449F5 (Германия). Для установления состава и строения образованного *in situ* тетраядерного катализатора фотоокисления воды использовали метод ESI-масс-спектрометрии. Масс-спектры растворов комплексов кобальта получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2020 (Shimadzu Corporation, Япония), оснащенном высокоэффективным автодозатором SIL-2 AC. Водные растворы комплексов вводили в электроспрей-источник ионизации с использованием автодозатора со скоростью потока 20 мкл/мин . Объем вводимой пробы варьировали от $0,1$ до 3 мкл . При приложении к капилляру напряжения (от $0,5$ до $4,5 \text{ кВ}$) происходит тонкодисперсное распыление анализируемого раствора, конечной стадией которого является полевое испарение ионов, содержащихся в пробе. Часть этих ионов через вакуумный интерфейс поступает в масс-анализатор (измеряются m/z от 10 до 2000).

Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и напряженности магнитного поля $M(H)$ были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK. Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ измерена в диапазоне температур $T = 2\text{--}300 \text{ K}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5 \text{ kOe}$. Магнитный момент образца был скорректирован с учетом вклада держателя образца в виде желатиновой капсулы. Полученное значение магнитного момента было пересчитано в молярную магнитную восприимчивость χ по формуле $\chi = M/(Hn)$, здесь n — количества вещества.

Кинетику образования O_2 в фотохимической реакции снимали на вакуумной стеклянной установке с помощью калиброванного манометра. В качестве источника света использовали ртутную лампу сверхвысокого давления ДРШ-1000. Для выделения нужной длины волны применяли светофильтр с $\lambda \geq 420$ нм. Интенсивность света I_0 определяли с помощью ферриоксалатного актинометра в тех же условиях, в которых проводили фотолиз исследуемых образцов ($I_0 = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с}$) [26]. Квантовый выход фотогенерированного O_2 определяли по формуле $\Phi = W_0/I_0$, где W_0 — начальная скорость образования O_2 . Перед облучением в кварцевый реактор, защищенный от света алюминиевой фольгой, загружали растворы акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, фотосенсибилизатора $(\text{bpy})_3\text{RuCl}_2$ (bpy — 2,2'-бипиридил) и комплекса $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, быстро продували азотом особой чистоты, дегазировали в вакууме и облучали. После каждого

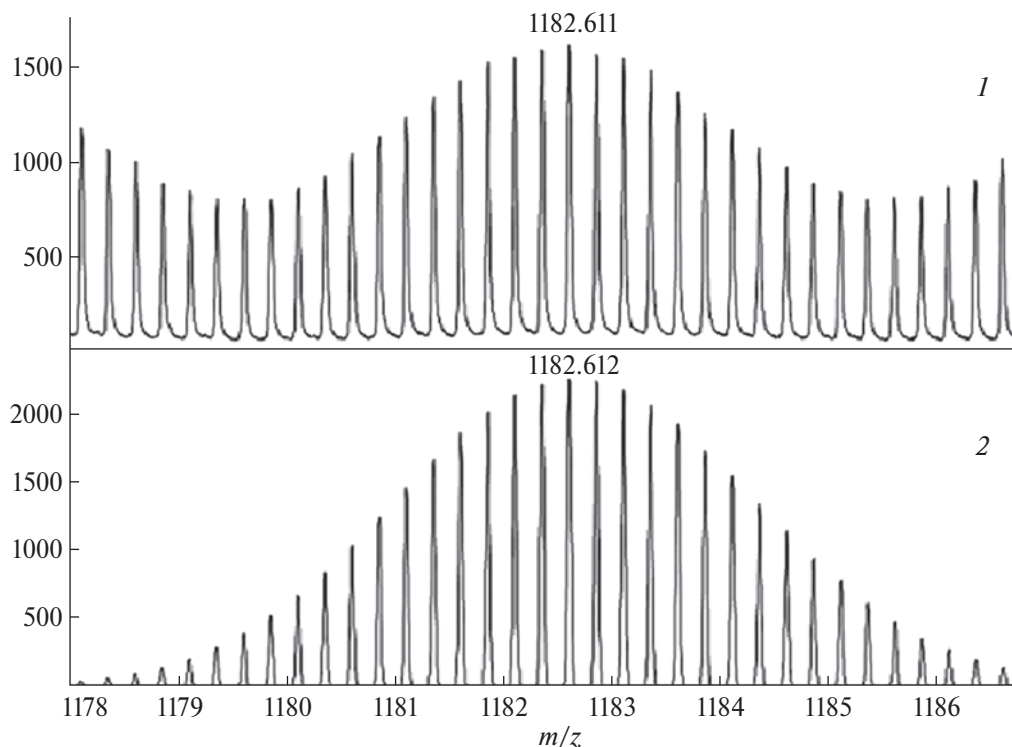


Рис. 1. Изотопное распределение для аниона $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$: 1 – эксперимент, 2 – расчет, концентрация комплекса **1** = 1 мМ в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (80:20).

облучения количество O_2 определяли с помощью калибровочного манометра. Газообразные продукты реакций собирали в масс-спектрометрическую ампулу, соединенную с реактором и анализировали на масс-спектрометре МИ-1201 (ООО “Селми” Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РСА кобальтовых катализаторов, четырехатомное ядро кобальта окружают гидроксильные группы и два полиоксовольфраматных лиганда (ПОМ), чем и объясняется стабильность [27]. На примере хорошо изученных ранее рутениевых катализаторов показано, что кроме объемных ПОМ-лигандов дополнительный вклад в повышении активности и стабильности катализаторов вносят Li^+ противокатионы [9, 21–23], вместо традиционно используемых K^+ , Rb^+ , Cs^+ катионов. Образование тетраядерного кобальтового катализатора подтверждено методом ESI–масс-спектрометрии. ESI–масс-спектральный анализ полученного комплекса **1**, снятый в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (80:20), указывает на сохранение его структуры. Как следует из табл. 1, в масс-спектре присутствуют как пяти-, так и четырех- и трехзарядные ионы с различным числом протонов и ионов лития с соответствующими молекулярными массами (m/z), значения которых

Таблица 1. Значения ESI масс-спектров комплекса **1** при pH 8

Пик комплекса 1	m/z , эксперимент	m/z , расчет
$[\text{W}_2\text{O}_7\text{Li}]^-$	486.615	486.614
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}_5]^{5-}$	943.548	943.554
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}_4\text{Li}]^{5-}$	944.738	944.741
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})\text{HLi}_4]^{5-}$	948.307	948.304
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$	1182.611	1182.612
$[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Li}_7]^{3-}$	1581.101	1581.105

m/z – значение для центрального пика в изотопном распределении.

согласуются с рассчитанными. На рис. 1 приведено изотопное распределение максимального пика в масс-спектре комплекса **1** с $m/z = 1182.611$, который соответствует тетраядерному комплексу $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\cdot\text{HLi}_5]^{4-}$. Расчетный масс-спектр ($m/z = 1182.612$) хорошо согласуется с экспериментом.

При повышении температуры сохраняется структура комплекса **1**, испаряется лишь кристаллизационная вода. Как показал ТГА анализ, при нагревании образца до 500°C при скорости сканирования 5 град/мин потеря массы составляет 9.053%, остаточная масса – 90.947%, что соответствует испарению 24 молекул воды, однако ядро кобальта с ПОМ-лигандами $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})]$ сохраняется.

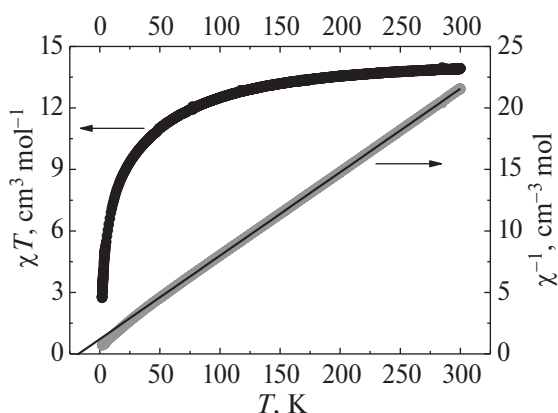


Рис. 2. Температурная зависимость произведения χT и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} . Тонкой линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости χ^{-1} законом Кюри–Вейсса.

Магнитные характеристики комплекса **1** были измерены в диапазоне температур $T = 2\text{--}300\text{ K}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 5\text{ kOe}$. Для изучения магнитных свойств использовали порошок комплекса **1**.

Зависимость произведения $\chi_m T$ от T для комплекса (где χ_m — молярная магнитная восприимчивость на частицу Co_4O_{16}) представлена на рис. 2. Значение произведения χT , приходящееся на формульную единицу, содержащую четыре ион Co^{2+} , при $T = 300\text{ K}$ составляет $\chi T = 14.8\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (рис. 2). Это значение заметно больше величины $\chi T = 7.5\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ для случая только спинового вклада четверки невзаимодействующих ионов Co^{2+} с $S = 3/2$, вычисляемого по формуле $\chi T = g^2 S(S+1)/2$ (здесь g — g -фактор), что указывает на вклад орбитального момента [28]. Понижение температуры приводит к уменьшению величины χT до значения $2.8\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ при 2 K (рис. 2). Это может быть обусловлено уменьшением заселенности возбужденных подуровней. Зависимость χ_m^{-1} от T для комплекса **1** показана на рис. 2.

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ линейна при высоких температурах, а при низких температурах заметно отклоняется от линейности. При экстраполяции сплошной прямой до значения $\chi^{-1} = 0$ получается ненулевое пересечение с осью температур. Такое поведение может быть интерпретировано в рамках закона Кюри–Вейсса: $\chi^{-1} = (T - \theta)/C$, где C — константа Кюри, θ — константа Вейсса. На рис. 2 тонкой линией показана аппроксимация высокотемпературной части зависимости $\chi^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейсса. Из аппроксимации были определены значения $C = 14.7\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\theta = -18\text{ K}$. Ненулевое значение θ может быть обусловлено обменным

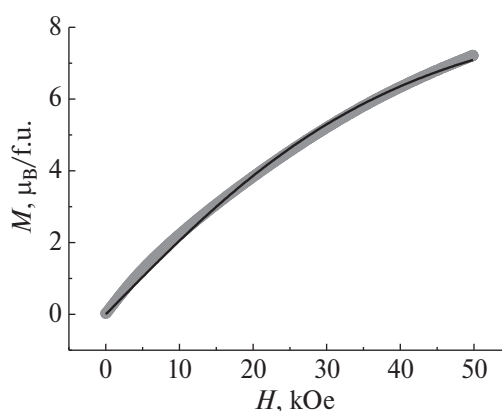
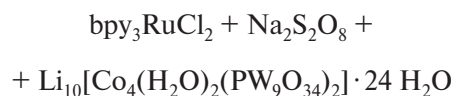


Рис. 3. Зависимость намагниченности M от напряженности магнитного поля H при $T = 2\text{ K}$.

взаимодействием между ионами Co^{2+} . Отрицательный знак θ указывает на то, что имеет место антиферромагнитный обмен.

Также исследовано изменение намагниченности в зависимости от напряженности магнитного поля при 2 K и результаты показаны на рис. 3. Намагниченность комплекса не насыщается в данных экспериментальных условиях, значение намагниченности при 2 K равно 7.35 НБ моль^{-1} . Это медленное увеличение молярной намагниченности указывает на наличие антиферромагнитных взаимодействий в комплексе **1**.

Реакция фотохимического окисления воды с образованием кислорода осуществляется в NaP буферном растворе. Перед изучением реакции были сняты электронные спектры поглощения при разных рН. На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения в зависимости от рН среды, из которых видно, что перенос заряда с лиганда на металл происходит в дальней видимой области на длине волны с $\lambda = 580\text{ nm}$ с коэффициентом молярной экстинкции $\epsilon = 380\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Однако высота полосы поглощения зависит от рН раствора. При повышении рН от 2 до 8 высота полосы поглощения растет, достигая максимума при рН 8 (кривая 1), при снижении рН высота уменьшается (кривые 2, 3). Аналогичная зависимость наблюдается в реакции фотохимического окисления воды от рН буферного раствора. Кинетические кривые образования O_2 при облучении каталитической системы



видимым светом ($\lambda \geq 420\text{ nm}$) от рН раствора показаны на рис. 5. Из рисунка следует, что при практически одинаковых начальных скоростях реакции образования O_2 , дальнейший ход кинетических кри-

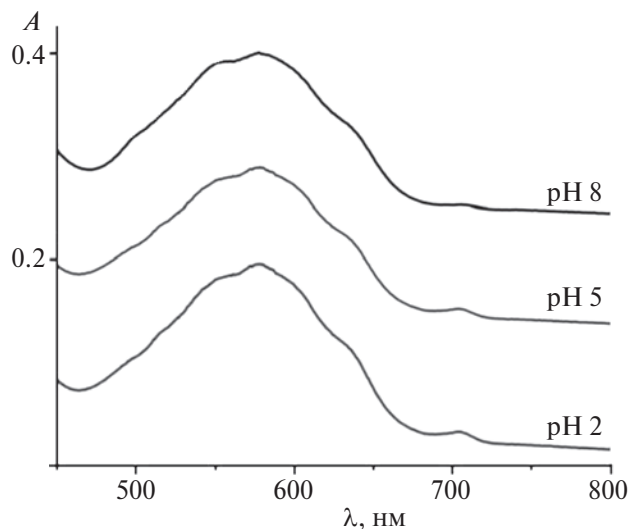


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплекса **1** при разных pH в NaP буферном растворе.

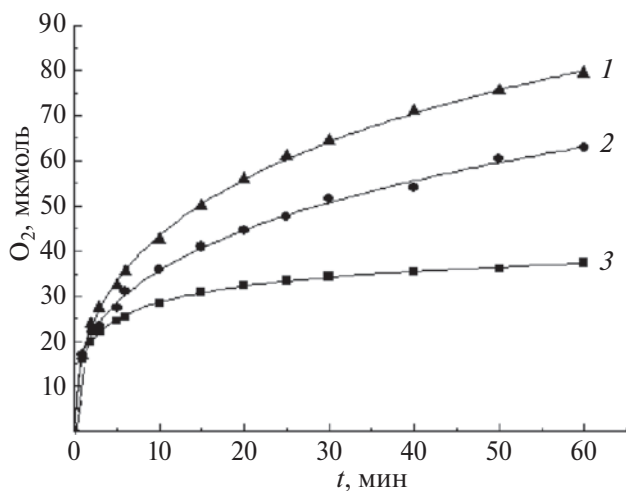


Рис. 5. Кинетика образования O_2 в фотокатализической системе в NaP буферном растворе при разных pH. Условия: 1 мМ bpy_3RuCl_2 , 5 мМ $Na_2S_2O_8$, и 5 мкМ комплекса **1**, $V = 48$ мл, $\lambda \geq 420$ нм; 1 – pH 8, 2 – pH 5, 3 – pH 2. $TON = n \cdot O_2 / [1]$.

вых меняется. Из кинетики видно, что вода окисляется наиболее эффективно ($TON = 333$) при pH 8 в NaP буферном растворе (кривая 1) по сравнению с натриевой солью аналогичного комплекса ($TON = 220$) [25]. С понижением pH среды эффективность реакции окисления воды снижается ($TON = 258$ и 145 для кривых 2 и 3 соответственно).

В изучаемой фотокатализической системе в присутствии сенситизатора bpy_3RuCl_2 , акцептора электрона $Na_2S_2O_8$ и катализатора **1** вода окисляется одноэлектронными окислителями bpy_3Ru^{3+} , генерируемыми при тушении фотовозбужденного комплекса bpy_3Ru^{2+*} персульфат-ионами по реакциям (1)–(3):

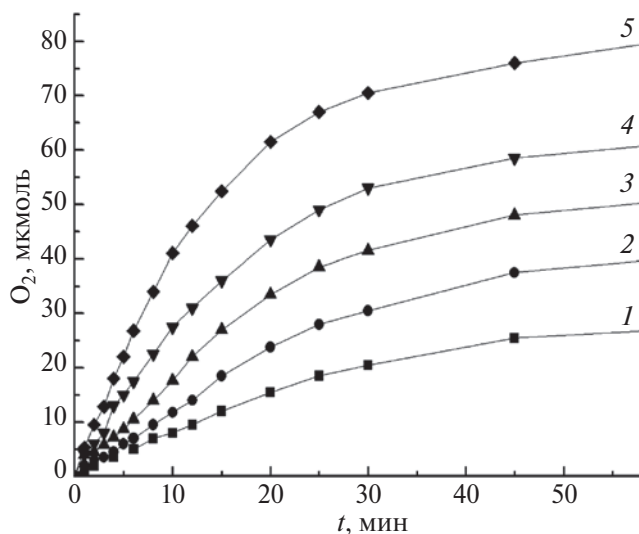


Рис. 6. Зависимость образования кислорода от концентрации комплекса **1**.

Условия реакции: лампа ДРШ-1000, светофильтр $\lambda \geq 420$ нм, d реактора = 3.7 мм, 1 мМ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, 5 мМ $Na_2S_2O_8$, 80 мМ NaP буферного раствора (pH 8), $V_p = 48$ мл, [1]: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4, 5 – 5 мкМ.

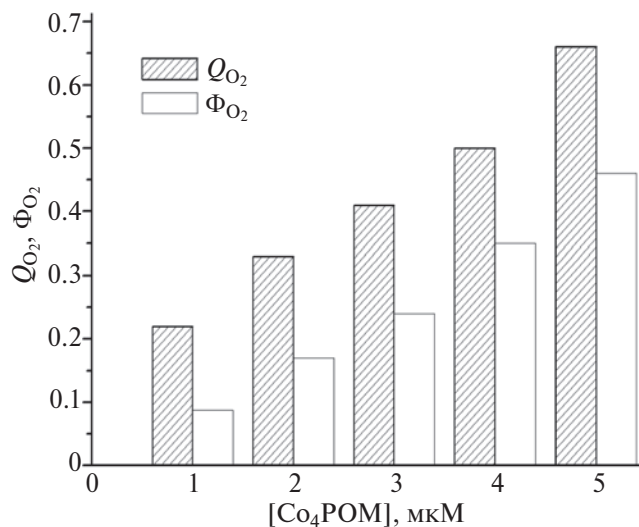
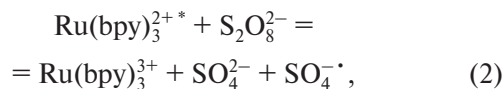
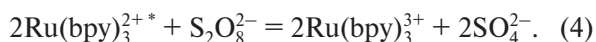


Рис. 7. Зависимость химического выхода кислорода (Q) и квантового выхода (Φ) в реакции фотокатализического окисления воды от [1]. $Q = 2n O_2 / [Na_2S_2O_8]$, $\Phi_{O_2} = W_0 / I_0$, где W_0 – начальная скорость выделения кислорода, I_0 – интенсивность света ($I_{0(\geq 420 \text{ нм})} = 1.9 \times 10^{-7}$ моль/с).



В результате поглощения одного кванта видимого света две молекулы $Ru(bpy)_3^{2+}$ окисляются до двух

молекул $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, а персульфат-анион восстанавливается в два сульфат-аниона по реакции (4):



Кинетика реакции при разных концентрациях катализатора **1** представлена на рис. 6. Начальная скорость образования O_2 (W_0) прямо пропорциональна концентрации катализатора, т.е. для каталитической активности комплексу нет необходимости агрегироваться в более крупные частицы, как это имело место в случае биядерных рутениевых комплексов, изученных ранее. На рис. 7 показаны зависимости химического выхода O_2 (Q) и квантового выхода фотогенерированного O_2 (Φ) от концентрации [1].

Таким образом, данное исследование показало эффективность введения литиевых противокатионов в состав кобальтового катализатора. Полученный катализатор проявляет повышенную активность в реакции окисления воды по сравнению с натриевой солью аналогичного катализатора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания № 124020200104-8 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1146.
2. Kärkäs M.D., Verho O., Jonston E.V., Åkermark B. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11863. <https://doi.org/10.1021/cr400572>
3. Hurst J.K. // Science. 2010. V. 328. P. 315. <https://doi.org/10.1126/science.1187721>
4. Yagi M., Kaneko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 21. <https://doi.org/10.1021/cr9801081>
5. Sens C., Romero I., Rodriguez M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7798. <https://doi.org/10.1021/ja0486824>
6. Suess-Fink G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 5888. <https://doi.org/10.1002/anie.200801121>
7. Gersten S.W., Samuels G.J., Meyer T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4029. <https://doi.org/10.1021/ja00378a053>
8. Geletii Y. V., Botar B., Kogerler P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 21. P. 3847. <https://doi.org/10.1002/anie.200705652>
9. Sartorel A.; Carraro M.; Scorrano G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5006. <https://doi.org/10.1021/ja0778371>
10. Geletii Y.V., Huang Z., Hou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 7522. <https://doi.org/10.1021/ja901373m>
11. Toma F. M.; Sartorel A.; Iurlo M. et al. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 826.
12. Besson C., Huang Z., Geletii Y.V. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2784. <https://doi.org/10.1039/B926064A>
13. Murakami M., Hong D., Suenobu T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 11605.
14. Zhu G., Geletii Y.V., Kogerler P. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 2084.
15. Lv H., Geletii Y.V., Zhao C. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7572.
16. Sartorel A., Bonchio M., Campagna S., Scandola, F. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 42. P. 2262. <https://doi.org/10.1039/c2cs35287g>
17. Vickers J.W., Lv H., Sumliner J.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 14110. <https://doi.org/10.1021/ja4024868>
18. Sumliner J.M., Lv H., Fielden J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 635.
19. Vickers J.W., Sumliner J.M., Lv H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 11942.
20. Han X.-B., Zhang Z.-M., Zhang T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5359.
21. Шматко Н.Ю., Джабиева З.М. Химическое моделирование фермента, окисляющего воду в фотосистеме II. Фотокаталитические преобразователи солнечной энергии в энергию химических топлив. LAP LAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland, 2012. 76 с. ISBN: 978-3-659-29482-2.
22. Джабиева З.М., Ткаченко В.Ю., Джабиев Т.С. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 3. С. 230; <https://doi.org/10.7868/S0023119317030056>
23. Dzhabieva Z.M., Shilov G.V., Avdeeva L.V. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601004>
24. Bi L.H., Huang R.D., Peng J. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2011. V. 121.
25. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 с.
26. Hatchard C.G., Parker C.A. // Proc. Roy Soc. London. 1956. V. A235. № 1203. P. 518.
27. Yin Q., Tan J.M., Besson C. et al. // Science. 2010. V. 328. P. 342.
28. Bao Li, Yi Yan, Fengyan Li et al. // Inorganica Chimica Acta. 2009. V. 362. P. 2796.

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF WATER CATALYZED BY A COBALT (II) TETRA-NUCLEAR COMPLEX WITH POLYOXOVOLPHRAMOPHOSPHATE LIGANDS AND LITHIUM ANTICATIONS IN ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Z. M. Dzhabieva^{a, *}, V. Yu. Ilyaschenko^a, T. A. Savinykh^a, A. I. Dmitriev^a,
M. V. Zhidkov^a, Yu. M. Baskakova^a, T. S. Dzhabiev^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russia*

^{*}*E-mail: dzhabiev@icp.ac.ru*

Lithium salt of cobalt tetra-nuclear complex was synthesized and characterized by physicochemical methods $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**1**) – active homogeneous catalyst for the reaction of water oxidation with the formation of O_2 . ESI – mass spectrometric method shows the presence in the mass spectrum of the maximum peak with $m/z = 1182.611$ corresponding to the ion $[\text{Co}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{HLi}_5]^{4-}$ which forms a sandwich-type structure. Measurements of temperature-dependent magnetic susceptibility showed the predominance of antiferromagnetic interaction in the complex **1**. The photochemical oxidation reaction of water under visible light irradiation in the presence of electron acceptor was studied $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, photosensitizer $\text{bpy}_3\text{RuCl}_2$ and the catalyst. Efficiency of the catalytic system under optimal reaction conditions (pH 8, $[\textbf{1}] = 5 \mu\text{M}$), catalyst turnover number TON = 330, quantum yield of photogenerated oxygen ($F = 0.46$) is higher than that of the sodium salt of a similar catalyst (TON = 220, $F = 0.27$).

Keywords: artificial photosynthesis, cobalt tetrahedral complex, photocatalysis, water oxidation, quantum yield